

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 2001141709 A

(43) Date of publication of application: 25.05.01

(51) Int. Cl

G01N 30/20

G01N 30/02

G01N 30/08

G01N 30/86

(21) Application number: 11326257

(71) Applicant: NIKKISO CO LTD

(22) Date of filing: 17.11.99

(72) Inventor: AOKI TOSHIAKI
NAKA TAKASHI

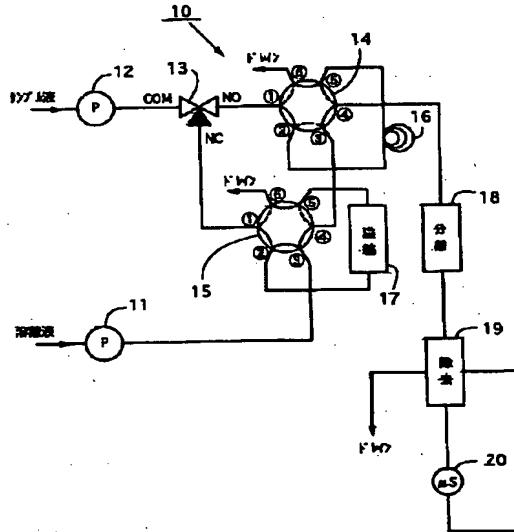
(54) ION CHROMATOGRAPH

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To perform an analyses of sample solution within a wide concentration range extending from a low concentration to a high concentration by use of one device.

SOLUTION: A sample solution, when it has a high concentration, is cut by a cut loop 16 in the cutting route of a first sample cutting valve 14 and transmitted to a separation column 18 with an eluent. The sample solution, when it has a low concentration, is concentrated in the concentration column of the cutting route of a second sample cutting valve 15 followed by cutting, and then sent to the separation column 18.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO



(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-141709

(P2001-141709A)

(43)公開日 平成13年5月25日(2001.5.25)

(51)Int.Cl.⁷
G 0 1 N 30/20
30/02
30/08
30/86

識別記号

F I
G 0 1 N 30/20
30/02
30/08
30/86

テ-マコ-ト⁸(参考)
A
E
L
J

審査請求 未請求 請求項の数2 OL (全4頁)

(21)出願番号 特願平11-326257
(22)出願日 平成11年11月17日(1999.11.17)

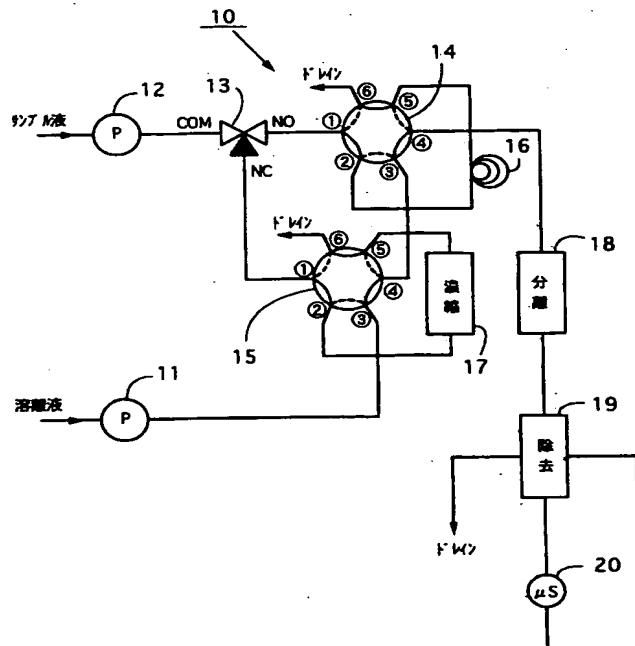
(71)出願人 000226242
日機装株式会社
東京都渋谷区恵比寿3丁目43番2号
(72)発明者 青木 利明
東京都東村山市野口町2丁目16番地2 日
機装株式会社東村山製作所内
(72)発明者 中 隆史
東京都東村山市野口町2丁目16番地2 日
機装株式会社東村山製作所内
(74)代理人 100083194
弁理士 長尾 常明

(54)【発明の名称】 イオンクロマトグラフ

(57)【要約】

【課題】 1台の装置で低濃度から高濃度に亘る広い濃度範囲のサンプル液の分析を行うこと。

【解決手段】 高濃度サンプル液のときは第1のサンプル切取弁14の切取経路の切り取りループ16でサンプル液を切り取って溶離液により分離カラム18に送り、低濃度サンプル液のときは第2のサンプル切取弁15の切取経路の濃縮カラムでサンプル液を濃縮して切り取って溶離液により分離カラム18に送る。



【特許請求の範囲】

【請求項1】導入したサンプル液を2系統に切り替える切替弁と、該切替弁の一方の出口の下流にサンプル液導入口を接続した第1サンプル切取弁と、前記切替弁の他方の出口にサンプル液導入口を接続し溶離液導入口に溶離液を導入し、導出口を前記第1のサンプル切替弁の溶離液導入口に接続した第2サンプル切取弁と、前記第1サンプル切取弁の切取経路に設けたサンプル切り取りループと、前記第2サンプル切取弁の切取経路に設けた濃縮カラムと、前記第1サンプル切取弁の導出口に順次接続した分離カラム、除去カラム、及びイオン濃度計測手段とを具備することを特徴とするイオンクロマトグラフ。

【請求項2】前記切替弁の切り替え操作に応じて前記濃度計測手段で得られた値を修正する手段を具備させたことを特徴とする請求項1に記載のイオンクロマトグラフ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、サンプル液を低濃度から高濃度まで広い濃度範囲に亘って分析できるようにしたイオンクロマトグラフに関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来の高濃度タイプ (ppmレベル) のイオンクロマトグラフ50は図2に示すように構成されている。51は溶離液を送り込むポンプ、52は所定のイオン濃度を分析すべきサンプル液を送り込むポンプ、53はサンプル液を切取経路のサンプル切り取りループ54で一定量切り取り溶離液により送り出すサンプル切取弁、55は各種のイオンを分離する分離カラム、56は溶離液を除去する除去カラム(サブレッサ)、57は分離されたイオンの導電率を測定する導電率計である。

【0003】このイオンクロマトグラフ50では、陰イオン濃度を分析する場合には、溶離液としては例えば Na_2CO_3 と NaHCO_3 を組み合わせた希薄溶液が使用され、分離カラム55には OH^- 型の交換能の低い陰イオン交換樹脂が充填され、除去カラム56には H^+ 型の強酸性陽イオン交換樹脂(又は強酸性陽イオン交換膜)が充填される。

【0004】サンプル切取弁53が図2の実線の状態に切り替わっているときは、開口部①-②、③-④、⑤-⑥が連通しており、サンプル液が切り取りループ54を経由してドレンに排出され、その切り取りループ54に一定量のサンプル液が貯蔵される。また、このとき溶離液は分離カラム55の方向に流れている。次にサンプル切取弁53が図2の破線の状態に切り替わると、開口部②-③、④-⑤、⑥-①が連通し、サンプル液はドレンに排出されるが、溶離液が切り取りループ54内のサンプル液を分離カラム55の方向に押し出す。

【0005】このようにしてサンプル液が溶離液と共に

分離カラム55に送り込まれると、そのサンプル液に含まれている成分は各種陰イオンに分離される。サンプル液中の各種陰イオンの分離は、陰イオン交換樹脂への各陰イオンの親和力の差を利用して行われる。

【0006】たとえば、火力発電所或いはPWR(加圧式)原子力発電所の復水から採取したサンプル液を使用する場合、そのサンプル液中に海水が漏洩しているときは、 Cl^- (塩化物イオン)が陰イオン交換樹脂との親和力が弱いので他の陰イオンに比べて速く(例えば5分以内)分離カラム55から出てくる。分離カラム55を出したサンプル液は、溶離液と共に除去カラム56に送り込まれ、ここにおいて溶離液はイオン交換樹脂により除去され或いは電気伝導度の低いもの(H_2CO_3)に変換される。目的の塩化物イオン(Cl^-)は除去カラム55の中で HCl に変換され、 H_2CO_3 をバックグラウンドとして導電率計57において伝導率が測定され、これにより塩化物イオンの濃度、つまり海水漏洩の有無が判定できる。

【0007】なお、導電率計57の出口の溶液は電気分解されて H^+ が生成され、その H^+ が除去カラム55のイオン交換樹脂を再生しているので、特別の再生液を必要とせず連続使用できる。この再生に使用された液はドレンに排出される。

【0008】図3は低濃度タイプ (ppb~bbtレベル) のイオンクロマトグラフ50'の構成を示す図である。図2に示したイオンクロマトグラフ50と異なる点は、サンプル切取弁53のサンプル切り取りループ54を、濃縮カラム58に置換している点である。この濃縮カラム58は、内部に陰イオン交換樹脂が充填されており、サンプル液中の陰イオンをトラップして所定の倍率に濃縮する。これにより低濃度のサンプル液であっても、高濃度サンプル液に変換されて所定の測定が行われる。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】ところが、従来ではサンプル液の濃度の違いによって、ppmレベルの測定を行う場合ではサンプル切り取りループ54を設置したイオンクロマトグラフを使用し、ppb~pptレベルの測定を行うには濃縮カラム58を設置したイオンクロマトグラフを使用する必要があり、ppmレベルからpptのレベルの範囲を1台の装置で迅速に測定することができなかった。

【0010】本発明はこのような点に鑑みてなされたものであり、その目的は低濃度から高濃度の広い範囲のサンプルを迅速に測定できるようにしたイオンクロマトグラフを提供することである。

【0011】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため、第1の発明は、導入したサンプル液を2系統に切り替える切替弁と、該切替弁の一方の出口の下流にサンプル液導入口を接続した第1サンプル切取弁と、前記切替弁の他方の出口にサンプル液導入口を接続し溶離液導入

口に溶離液を導入し、導出口を前記第1のサンプル切替弁の溶離液導入口に接続した第2サンプル切取弁と、前記第1サンプル切取弁の切取経路に設けたサンプル切り取りループと、前記第2サンプル切取弁の切取経路に設けた濃縮カラムと、前記第1サンプル切取弁の導出口に順次接続した分離カラム、除去カラム、及びイオン濃度計測手段とを具備するよう構成した。

【0012】第2の発明は、第1の発明において、前記切替弁の切り替え操作に応じて前記濃度計測手段で得られた値を修正する手段を具備するよう構成した。

【0013】

【発明の実施の形態】図1は本発明の実施形態のイオンクロマトグラフ10の構成を示す図である。11は溶離液を送り込むポンプ、12は分析すべきサンプル液を送り込むポンプ、13はサンプル液を2系統に選択的に切り替える切替弁、14は第1サンプル切取弁、15は第2サンプル切取弁である。第1サンプル切取弁14は高濃度用であって切取経路にサンプル切取ループ16を具備し、第2サンプル切取弁15は低濃度用であって切取経路に濃縮カラム17を具備する。18は分離カラム、19は除去カラム、20は各種イオンの導電率を測定する導電率計である。第1サンプル切取弁14、第2サンプル切取弁15において、①～⑥は開口部であり、そのうち開口部①はサンプル液導入口、開口部③は溶離液導入口、開口部④は導出口、開口部⑥は排出口である。開口部②、⑤は切り取りループ用である。

【0014】このイオンクロマトグラフ10では、陰イオン濃度を測定する場合には、前述と同様に、溶離液としては例えば Na_2CO_3 と NaHCO_3 を組み合わせた希薄溶液を使用し、濃縮カラム17には陰イオン交換樹脂を充填し、分離カラム18には OH^- 型の交換能の低い陰イオン交換樹脂を充填し、除去カラム55には H^+ 型の強酸性陽イオン交換樹脂（又は強酸性陽イオン交換膜）を充填する。

【0015】さて、本実施形態では、高濃度(ppmレベル)のサンプル液を導入するときは、切替弁13をCOM-NOが連通しCOM-NCが遮断するよう切り替える。また、第2サンプル切取弁15を実線の側に切り替えて固定し、開口部①-②、③-④、⑤-⑥を連通させて、溶離液が第1サンプル切取弁14の方向に流れるようにする。

【0016】まず、第1サンプル切取弁14が実線の側に切り替わっているときは、開口部①-②、③-④、⑤-⑥が連通しており、導入されたサンプル液がサンプル切り取りループ16を経由してドレンに排出され、そのサンプル切り取りループ16に一定量のサンプル液が貯蔵される。また、このとき溶離液は分離カラム18の方向に流れている。

【0017】次に、サンプル切取弁14が破線の状態に切り替わると、その開口部②-③、④-⑤、⑥-①が連

通し、導入されるサンプル液はドレンに排出されるが、溶離液がサンプル切り取りループ16内のサンプル液を分離カラム18の方向に押し出す。

【0018】このようにしてサンプル液が溶離液と共に分離カラム18に送り込まれると、含まれている成分は各種陰イオンに分離される。サンプル液中の各種陰イオンの分離は、陰イオン交換樹脂への各陰イオンの親和力の差を利用して行われる。

【0019】例えば、サンプル液中に海水が漏洩している場合には Cl^- （塩化物イオン）が陰イオン交換樹脂との親和力が弱いので他の陰イオンに比べて速く（例えば5分以内で）分離カラム18から出てくる。分離カラム18を出たサンプル液は、溶離液と共に除去カラム19に送り込まれ、ここにおいて溶離液は陽イオン交換樹脂により除去され或いは電気伝導度の低いもの（ H_2CO_3 ）に変換される。目的のイオン（ Cl^- ）は除去カラム19の中で HCl に変換され、 H_2CO_3 をバックグラウンドとして導電率計20において伝導率が測定される。

【0020】なお、導電率計20の出口の溶液は電気分解されて H^+ が生成され、その H^+ が除去カラム19のイオン交換樹脂を再生しているので、特別の再生液を必要とせず連続使用できる。この再生に使用された液はドレンに排出される。

【0021】一方、低濃度(ppb～pptレベル)のサンプルを導入するときは、切替弁13をCOM-NCが連通しCOM-NOが遮断するよう切り替える。また、第1サンプル切取弁14を実線の側に切り替えて固定し、開口部①-②、③-④、⑤-⑥を連通させて、第2サンプル切替弁15からの溶液が分離カラム18の方向に流れるようにする。

【0022】まず、第2サンプル切取弁15が実線の側に切り替わっているときは、開口部①-②、③-④、⑤-⑥が連通しており、サンプル液が濃縮カラム17を経由してドレンに排出されるので、その濃縮カラム17で一定量のサンプル液が所定の倍率に濃縮される。また、このとき溶離液は開口部③-④を経由し、第1サンプル切取弁14の③-④を経由して、分離カラム18の方向に流れている。

【0023】次に、第2サンプル切取弁15が破線の状態に切り替わると、その開口部②-③、④-⑤、⑥-①が連通し、サンプル液はドレンに排出されるが、溶離液が濃縮カラム17内の濃縮サンプル液を分離カラム18の方向に押し出す。

【0024】このようにして濃縮されたサンプル液が溶離液と共に分離カラム18に送り込まれると、前記説明したのと同様に、各種陰イオンの分離、溶離液の除去が行われ、濃縮サンプルの各種陰イオンの電気伝導度が導電率計20で測定される。

【0025】以上のように本実施形態では、高濃度のサンプル液はそのまま切り取って分離カラム18に送り、

5
低濃度のサンプル液は濃縮カラム17で濃縮してから分離カラム18に送るので、高濃度がら低濃度の広い濃度範囲に亘って1台の装置で迅速にサンプル液のイオン濃度を測定することができる。

【0026】なお、低濃度測定のときは導電率計20での測定値或いはそれを演算した結果を濃縮カラム17での濃縮倍率で修正する必要がある。この修正処理は導電率計20の後段に接続される演算処理装置等の処理手段で行うことができる。

【0027】また、ここではイオン濃度計測手段として導電率計20を使用したが、その他に吸光光度検出器、電気化学検出器等を使用することもできる。

【0028】

【発明の効果】以上から本発明によれば、1台の装置で低濃度から高濃度に亘る広い濃度範囲のサンプル液の分

析を迅速に行うことができるという利点がある。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明のイオンクロマトグラフの構成図である。

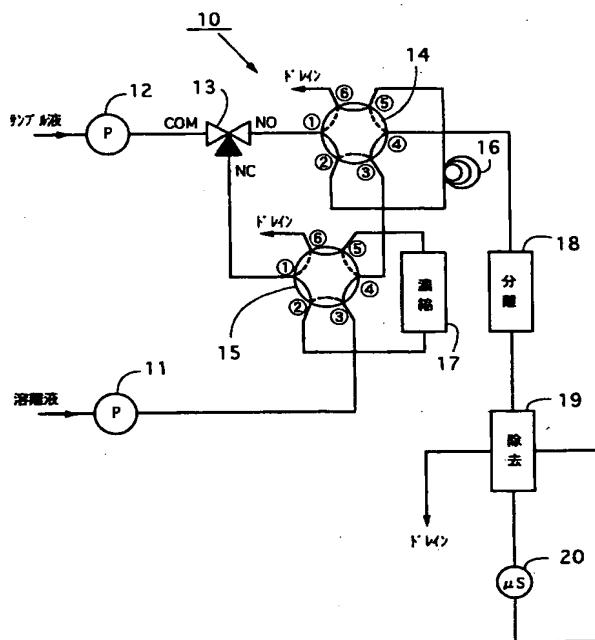
【図2】 従来の高濃度用のイオンクロマトグラフの構成図である。

【図3】 従来の低濃度用のイオンクロマトグラフの構成図である。

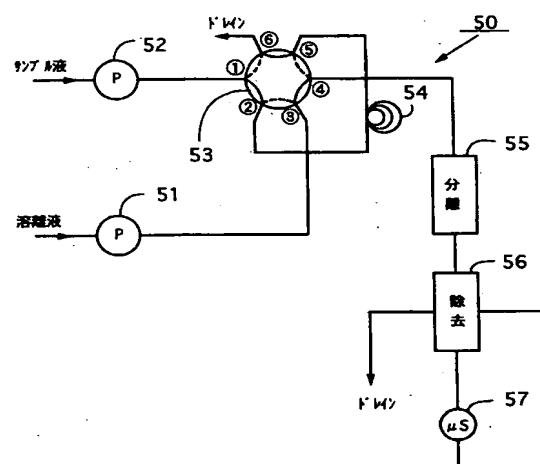
【符号の説明】

10 10：イオンクロマトグラフ、11：溶離液用ポンプ、12：サンプル液用ポンプ、13：切替弁、14：第1サンプル切取弁、15：第2サンプル切取弁、16：サンプル切取ループ、17：濃縮カラム、18：分離カラム、19：除去カラム（サプレッサ）、20：導電率計。

【図1】



【図2】



【図3】

